

Avaliação da qualidade do azeite durante o processo de fritura

P. Carapinha¹, A.C. Correia^{1,2} & S. Ferreira-Dias¹

¹CEER-Engenharia dos Biosistemas, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa. suzanafdias@mail.telepac.pt

²Departamento das Indústrias Alimentares, Escola Superior Agrária de Viseu, Quinta da Alagoa, Estrada de Nelas, 3500-606 Viseu. anacorreira@esav.ipv.pt

Resumo

Nos países da bacia mediterrânea, o azeite tem sido usado desde sempre como a principal fonte lipídica na dieta Mediterrânica. O azeite, devido à sua riqueza em ácidos gordos monoinsaturados e à presença de antioxidantes naturais, apresenta uma elevada estabilidade à oxidação sendo por isso uma das gorduras mais adequadas para utilização em fritura de alimentos.

Neste trabalho, pretendeu-se avaliar a qualidade de dois azeites comerciais com a designação de “azeite virgem extra” e “azeite” durante os processos de aquecimento a 180°C (±2°C) durante 63 h, e de fritura de batatas pré-fritas congeladas, numa fritadeira de utilização doméstica. Para tal, foram avaliados os seguintes parâmetros físico-químicos: viscosidade, acidez, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, absorvências no UV (232 e 270 nm), compostos polares e perfil de ácidos gordos nas diferentes amostras de azeites.

Os resultados obtidos revelaram que o efeito de aquecimento e do número de ciclos de fritura contribuíram para um aumento nos valores dos parâmetros físico-químicos analisados devido à conjugação de vários fatores, nomeadamente temperatura elevada e presença de oxigénio, favoráveis à oxidação lipídica. Contudo, nos ensaios de fritura, os acréscimos obtidos não foram tão elevados como seria de esperar inicialmente devido à diminuição da temperatura do meio de fritura com a introdução do alimento congelado.

Palavras-chave: aquecimento, azeite, azeite virgem extra, fritura, termoxidação.

Abstract

Evaluation of olive oil quality during frying

Olive oil is the main lipid source in the Mediterranean diet. Due to its richness in monounsaturated fatty acids and in natural antioxidants, the olive oil is highly resistant to oxidation and, therefore, it is an excellent oil to be used in deep frying processes.

The aim of the present study was to investigate the quality evolution of two commercial olive oils (extra virgin olive oil and olive oil) during heating at 180°C (±2°C) along 63 h, and frying processes of pre-fried frozen French fries in a domestic frying pan. Viscosity, acidity, peroxide index, *p*-anisidine index, UV absorbance values (232 and 270 nm), polar compounds and fatty acid composition were determined in the different olive oil samples.

Along heating and frying cycles, an increase of the physico-chemical parameters, as a consequence of several factors, namely high temperature and the presence of oxygen that contribute for lipid oxidation. However, in frying experiments lower increase in physico-chemical parameters were observed as a consequence of a temperature decrease in frying medium when the frozen food was immersed.

Keywords: extra virgin olive oil, frying, heating, olive oil, thermoxidation.

Introdução

A fritura é um dos processos atuais mais populares utilizado na preparação de alimentos, tanto numa escala industrial, como numa escala mais reduzida (confeção doméstica) visto ser um método fácil, rápido, barato e originar produtos muito apreciados pelo consumidor devido às suas características organoléticas únicas e propriedades sensoriais ao nível do “flavour” e textura (Sánchez-Muniz & Bastida, 2006).

Neste processo, o alimento é submerso num meio (óleo ou gordura) a temperaturas na ordem dos 180°C. A presença de oxigénio e de água, quer da atmosfera envolvente, quer do próprio alimento, aliada a temperaturas elevadas, vão conduzir a várias reações químicas degradativas nomeadamente a hidrólise, a oxidação, a isomerização e/ou a polimerização (Fullana et al., 2004; Fujisahi et al., 2000; Moreira et al., 1999; Paul & Mittal, 1997; Saguy & Dana, 2003). Nestas reações, para além dos compostos voláteis, formam-se muitos compostos não voláteis que ao permanecerem no meio reacional vão afetar também as suas propriedades físicas e químicas (Gutiérrez et al., 1988; Stier, 2004).

No início, a oxidação normalmente ocorre lentamente e, por vezes, decorre da alteração de compostos formados na reação de hidrólise, os ácidos gordos livres. Neste período inicial, formam-se compostos de grandes dimensão e bastante instáveis (os hidroperóxidos) que se decompõem rapidamente dando origem a uma variedade de produtos secundários, tais como os aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos, entre outros (White, 1991; Boyd et al., 1992; Hamilton, 1994; Takeoka et al., 1996).

A degradação térmica dos lípidos conduz também à formação dos produtos de elevada massa molecular tal como os compostos polares e os triacilgliceróis poliméricos (Pokorny, 2002). A formação de compostos polares está relacionada fortemente com as etapas iniciais e secundárias da oxidação e o teor destes compostos nos óleos que foram utilizados no processo de fritura tem sido usado como parâmetro da avaliação da qualidade desses óleos. De acordo com a legislação portuguesa, o valor de 25 % (m/m) de compostos polares tem sido o máximo legal permitido nos óleos utilizados em fritura (Portaria nº. 1135/95).

Dependendo da (i) composição em ácidos gordos, particularmente do seu grau de insaturação, e (ii) da quantidade e composição de componentes menores, como sejam os tocoferóis, polifenóis, esteróis entre outros, cada óleo apresenta uma estabilidade oxidativa característica (Hoffman, 1989, Aparício et al. 1999; Kochhar, 2001).

O azeite virgem, devido ao seu processo de extração, apenas por processos físicos e a frio, apresenta quantidades elevadas de componentes bioativos do fruto, que lhe conferem propriedades de alimento funcional, para além de o defenderem contra a

oxidação. Contudo, nos últimos tempos, devido quer a razões económicas quer pela falta de informações por parte do consumidor, tem havido um incremento na utilização do produto com a designação comercial de azeite (mistura de azeite virgem com azeite refinado sem indicação das proporções) principalmente no seu uso no processo de fritura. Uma vez que a refinação provoca perda de compostos bioativos e antioxidantes, a concentração destes compostos no azeite será inferior à existente no azeite virgem.

Com este trabalho pretendeu-se avaliar a qualidade de dois azeites existentes no mercado durante os processos de aquecimento ($T=180\pm 2^{\circ}\text{C}$) e de fritura de batatas fritas pré-congeladas.

Material e métodos

Materiais: Azeite virgem extra (AVE) com 0,35% de acidez, e azeite (AZ) (loteamento de azeite virgem e azeite refinado) com acidez de 0,82%; batata pré-frita congeladas da marca McCain tradicionais. Tanto os azeites como as batatas foram adquiridos no comércio local. Os reagentes utilizados foram todos de grau *p.a.* e obtidos de diferentes fontes comerciais.

Delineamento experimental: Para avaliar o efeito do tempo de aquecimento à temperatura de fritura, na qualidade dos azeites em estudo, colocaram-se 2 L de cada azeite numa fritadeira doméstica (Marca Moulinex) que foram aquecidos a 180°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) durante 7 dias consecutivos, 9 horas por dia. No final de cada período diário, a fritadeira era desligada e tapada. Foram recolhidas amostras de 20 mL, ao final de cada 3h de aquecimento durante os primeiros 3 dias e, nos restantes dias, ao fim das 9h. Nos ensaios de fritura de batatas, o procedimento foi análogo ao seguido nos ensaios de aquecimento dos azeites. Contudo, em cada dia de aquecimento (5 no total) foram efetuadas 2 frituras de 200g de alimento durante 5 minutos, ao fim de 4,5h e 9h de aquecimento. As amostras de azeite para análise foram retiradas ao fim de cada fritura. Todas as amostras de azeite foram colocadas em frasco de cor âmbar e conservadas sob condições rarefeitas a uma temperatura de -18°C até realização das determinações analíticas.

Métodos analíticos: Para avaliar o parâmetro físico da viscosidade foi utilizado um viscosímetro de Brookfield Modelo DV com recurso a uma sonda S31 tendo a amostra (12 mL) sido sujeita a uma temperatura constante de 30°C . Para avaliar os parâmetros químicos da acidez, índice de peróxidos, índice de *p*-anisidina, absorvências no UV (232 e 270 nm), compostos polares e perfil dos ácidos gordos recorreu-se às metodologias descritas no Regulamento (CEE) nº 2568/91 da Comissão de 11 de Julho com as respetivas alterações posteriores. Todas as determinações foram efetuadas em duplicado.

Resultados e Discussão

Os resultados das determinações analíticas efetuadas nas amostras recolhidas ao longo dos ensaios de aquecimento, encontram-se na fig. 1. O perfil de ácidos gordos é apresentado no quadro 1. Pela fig. 1, observa-se que a viscosidade aumenta com o tempo de aquecimento, sendo este aumento mais marcado no azeite virgem extra (AVE), após cerca de 27 h de aquecimento. Este aumento é semelhante ao descrito por Sánchez-Gimeno et al. (2008) e deverá estar relacionado com a polimerização e a formação de compostos de elevada massa molecular (Stevenson et al., 1984). Contudo, nos ensaios

onde ocorreram ciclos de fritura de alimentos congelados, verificou-se um fraco aumento da viscosidade dos azeites. Segundo Belitz et al. (2004), durante o processo de fritura ocorrem muitas reações que conduzem ao aumento da saturação, o que levaria a um aumento da viscosidade do meio; esses compostos podem migrar para o interior do alimento ficando retidos e impossibilitados de provocar um aumento de viscosidade do óleo utilizado.

Relativamente à evolução da acidez dos azeites durante o aquecimento e o processo de fritura (fig. 1), verificou-se um aumento linear do teor de ácidos gordos livres (AGL) para ambos os azeites. Este aumento resulta da hidrólise dos triacilgliceróis e também da formação de compostos secundários de oxidação, designadamente ácidos carboxílicos voláteis. Contudo, quando do processo de fritura os valores finais de acidez do AVE são bastante inferiores aos observados nos ensaios só de aquecimento. Estes resultados poderão ser explicados devido à presença de maiores teores de antioxidantes naturais (tocoferóis e polifenóis) no AVE quando comparados com o AZ, uma vez que esses compostos são em grande parte eliminados durante o processo de refinação do azeite refinado constituinte da mistura designada por “azeite”.

A evolução dos valores de Índice de peróxidos (IP) dos azeites durante o aquecimento e a fritura encontra-se na fig. 1. Nos ensaios de aquecimento, constata-se maiores valores do IP quando comparados com os dos ensaios de fritura, principalmente nas primeiras 36h, a que se segue uma diminuição. Este comportamento explica-se porque, na fase inicial de oxidação, ocorre apenas a formação de hidroperóxidos conjugados (que absorvem a 232 nm) mas, à medida que a oxidação prossegue, estes compostos vão sendo decompostos em moléculas de menores massas moleculares, algumas delas voláteis e responsáveis pelo aparecimento pelo cheiro a ranço (e.g. aldeídos, cetonas e ácidos gordos de cadeia curta), que absorvem na gama dos 260 a 272 nm. Foram verificados resultados semelhantes por Karakaya & Şimşek (2011) que observaram um decréscimo do valor do IP em azeites utilizados no processo de fritura logo ao fim de 25 minutos.

Em relação aos compostos polares (CP) observou-se para ambos os azeites um aumento com o tempo de aquecimento e ciclos de fritura. Inicialmente, as amostras apresentavam valores de compostos polares baixos (1,9% para o AVE e 4% para o AZ). O limite máximo de 25% (m/m) foi atingido após 19h e 23h de aquecimento para o AZ e AVE, respetivamente. Os valores de CP das amostras de AZ sujeitas a aquecimento e a ciclos de fritura são semelhantes e superiores aos observados para o AVE. Relativamente ao AVE, as amostras sujeitas a fritura têm valores de CP inferiores às de azeite virgem extra submetido apenas a aquecimento.

A composição em ácidos gordos dos dois azeites ao longo do tempo de aquecimento e dos ciclos de fritura é apresentada no quadro 1. Durante o aquecimento, observou-se, em ambas as amostras, um evidente decréscimo da percentagem relativa dos ácidos gordos insaturados e conseqüentemente, um acréscimo na quantidade dos ácidos gordos saturados. O decréscimo é particularmente notório nos ácidos gordos polinsaturados (ácido linoleico e linolénico), explicado pela elevada suscetibilidade destes ácidos gordos à oxidação. Com o aumento do tempo de aquecimento, observa-se ainda um aumento nas formas *trans* dos ácidos gordos essencialmente dos polinsaturados como consequência da

isomerização. Nos ensaios onde ocorreram ciclos de fritura, constatou-se uma menor alteração na composição em ácidos gordos dos dois azeites do que nos ensaios apenas de aquecimento. A diminuição cíclica da temperatura do azeite, durante as operações de fritura, pode ter contribuído para retardar o processo de termoxidação.

Conclusões

Com este trabalho verificou-se que a termoxidação foi mais acentuada nos ensaios onde foi efetuado apenas o aquecimento a 180°C do que nos ensaios com aquecimento e ciclos de fritura de batatas. O azeite virgem extra apresentou maior estabilidade do que o azeite, tanto ao longo dos ensaios de aquecimento como de aquecimento com ciclos de fritura, o que se explica (i) pela presença de maiores quantidades de antioxidantes naturais e (ii) por ser mais rico em ácidos gordos saturados, menos suscetíveis à oxidação. Podemos deste modo concluir que a utilização do azeite virgem extra como óleo para o processo de fritura de alimentos deve ser incentivada e incrementada.

Referências

- Aparicio, R., Roda, L., Albi, M.A. & Gutiérrez, F. 1999. Effect of Various Compounds on Virgin Olive Oil Stability Measured by Rancimat, J. Agric. Food Chem. 47: 4150-4155.
- Belitz, H.-D., Grosch, W. & Schieberle, P. 2004. Food Chemistry, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin. p. 218–219.
- Boyd, L.C., King, M.F. & Sheldon, B. 1992. A rapid method for determining the oxidation of n-3 fatty acids. J. Am. Oil Chem. Soc. 69: 325–330.
- Fujisaki, M., Mohri, S., Endo, Y. & Fujimoto, K. 2000. The effect of oxygen concentration on oxidative deterioration in heated high-oleic safflower oil. J. Am. Oil Chem. Soc. 77 (3): 231-234.
- Fullana, A., Carbonell-Barrachina, A.A. & Sidhu, S. 2004. Volatile aldehyde emissions from heated cooking oils. J. Sci. Food Agric. 84 (15): 2015-2021.
- Gutiérrez, R., Gonzales-Quijano, F. & Dobarganes, M.C. 1988. Analytical procedures for the evaluation of used frying fats. In: Varela, G., Bender, A.E.
- Hamilton, R.J. 1994. The chemistry of rancidity in foods p.1–20. In: Rancidity in Foods (J.C. Allen and R.J. Hamilton, eds.). Blackie Academic and Professional. London.
- Hoffmann, G. 1989. The chemistry of edible fats. p.1–28. In: The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press. London.
- Karakaya, S. & Şimşek, S. 2011. Changes in Total Polar Compounds, Peroxide Value, Total Phenols and Antioxidant Activity of Various Oils Used in Deep Fat Frying. J Am Oil Chem Soc. 88:1361–1366.
- Kochhar, S.P. 2001. The composition of frying oils. p.87–114. In: J. B. Rossel (Ed.), Frying. Improving quality. Woodhead Publishing Ltd. Cambridge.
- Moreira, R.G., Castell-Perez, M.E. & Barrufet, M.A. 1999. Deep-Fat Frying: Fundamentals and Applications. Aspen Publishers Inc., Gaithersburg. p. 33–74.
- Paul, S. & Mittal, G.S. 1997. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 37: 636–662.
- Pokorny J. 2002. Frying. In: Henry CJK, Chapman C (eds) The nutrition handbook for food processors. CRC Press, New York.

- Portaria No. 1135/95. Diário da República. I Série-B, Nº. 214, p. 5836.
- Regulamento (CEE) nº. 2568/91 da Comissão de 11 de Julho. Características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona e dos métodos de análise relacionados. OJ L 248, 5.9.1991.
- Saguy, I.S. & Dana, D. 2003. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumers aspects. J. Food Eng. 56: 143–152.
- Sánchez-Gimeno, A.C., Negueruela, A.I., Benito, M., Vercet, A. & Oria, R. 2008. Some physical changes in Bajo Aragón extra virgin olive oil during the frying process. Food Chem 110 (3): 654–658.
- Sánchez-Muniz, F.J. & Bastida, S. 2006. Effect of frying and thermal oxidation on olive oil and food quality. p. 74–108. In: Quiles, J.L., Ramírez-Tortosa, M.C., Yaqood, P. (Eds.), Olive Oil and Human Health. International Publishing, Oxford Shire, UK.
- Stevenson, S.G, Vaisey-Genser, M. & Eskin, N. A. 1984. Quality control in the use of deep frying oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 61: 1102–1108.
- Stier, R.F. 2004. Tests to monitor the quality in deep-frying fats and oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 106 (11): 766–771.
- Takeoka, G., Perrino, C. & Buttery, R. 1996. Volatile constituents of used frying oils. J. Agric. Food Chem. 44: 654–660.
- White, P.J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. Food Technol. 45: 75–80.

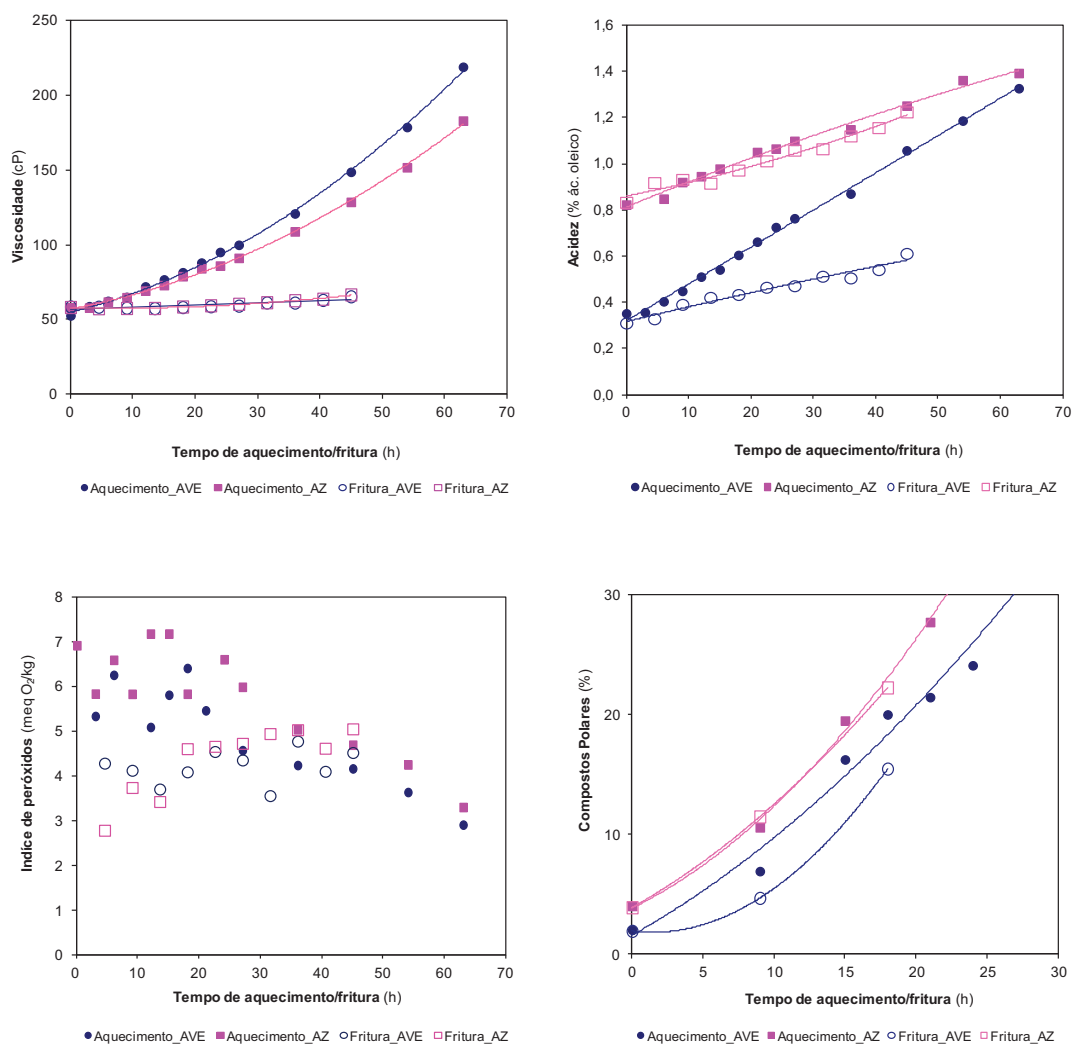


Figura 1 – Evolução da viscosidade, acidez, índice de peróxidos e compostos polares dos azeites ao longo do tempo de aquecimento a 180°C e ciclos de fritura (AVE – azeite virgem extra; AZ – azeite).

Quadro 1 – Evolução da composição em ácidos gordos no azeite virgem extra (AVE) e no azeite (AZ) ao longo do tempo de aquecimento (Aq) e ciclos de fritura (Frit) (g/100g ácidos gordos).

Tempo (h)		Ácidos Gordos Saturados	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido linolénico (C18:3)	Isómeros <i>Trans</i>
AVE						
0		18,21	73,66	4,68	0,62	0,01
18	Aq	20,43	73,18	3,27	0,26	0,54
	Frit	19,05	72,69	4,78	0,53	0,06
36	Aq	21,92	72,98	2,19	0,11	1,17
	Frit	19,03	72,61	4,95	0,46	0,11
45	Aq	22,82	72,55	1,82	0,07	1,48
	Frit	18,86	72,76	5,10	0,40	0,12
AZ						
0		14,84	75,31	8,05	0,61	0,18
18	Aq	16,29	76,15	6,03	0,32	0,67
	Frit	15,06	75,15	8,05	0,54	0,25
36	Aq	17,56	76,52	4,54	0,17	1,17
	Frit	15,61	74,84	7,89	0,44	0,34
45	Aq	18,83	76,79	3,24	0,13	1,70
	Frit	15,72	74,91	7,74	0,40	0,44